



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 25 090 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
F 24 J 2/24
C 09 K 5/00

②① Aktenzeichen: 195 25 090.7
②② Anmeldetag: 10. 7. 95
②③ Offenlegungstag: 16. 1. 97

DE 195 25 090 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81679
München

⑦② Erfinder:
Schrimpf, Hans, 67112 Mutterstadt, DE; Meszaros,
Ladislaus, 67069 Ludwigshafen, DE; Pfitzner, Klaus,
Dr., 67063 Ludwigshafen, DE

⑤④ Verfahren und Mittel zur Verhinderung der Abscheidung von Feststoffen in Solarabsorbern

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Feststoffen in Solaradsorbern aus denen Wärme durch eine wäßrige wärmeübertragende Flüssigkeit abgeführt wird, die Glykole und Korrosionsinhibitoren enthält. Die Flüssigkeit wird aus einem Konzentrat gebildet, das folgende Bestandteile enthält: a) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, eines Polyethylenglykols mit einer molaren Masse von 195 bis 400, vorzugsweise 200, b) 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 75 Gew.-%, 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol oder einer Mischung beider Stoffe, c) 0,5 bis 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 4,0 Gew.-%, Korrosionsinhibitoren, und d) restliche Gew.-% Wasser.

DE 195 25 090 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren und Mittel zur Verhinderung der Abscheidung von Feststoffen in Solarabsorbern, aus denen Wärme durch eine wäßrige wärmeübertragende Flüssigkeit abgeführt wird, die Glykole und Korrosionsinhibitoren enthält.

Solaranlagen dieser Art dienen dazu, die durch die Absorption von Sonnenstrahlung entstehende Wärme gezielten Verwendungszwecken zuzuführen. Insbesondere dienen solche Anlagen der Warmwasserbereitung in Haushalten. Hierzu wird die entstehende Wärmeenergie über eine wärmeübertragende Flüssigkeit im Kreislauf durch den Wärmetauscher eines Warmwasserbereiters geführt. Um die Effizienz solcher Solaranlagen zur Wassererwärmung zu steigern, werden in zunehmenden Maße Solaranlagen mit Vakuumröhrenkollektoren eingesetzt. Wenn keine Energie abgenommen wird, erreicht dieser Anlagentyp im Stillstand Temperaturen, die bis zu 280°C betragen können. Als Wärmeträger werden für Solaranlagen vorzugsweise wasser-mischbare Flüssigkeiten wie korrosionsinhibierte Glykole, vorzugsweise 1,2-Propylenglykol eingesetzt (siehe beispielsweise G. Butler & A.D. Mercer; "Inhibitor Formulations for Engine Coolants" in British Corrosion Journal, Vol. 12, No. 3 (1977), Seiten 171—174 oder R.H. Fay "Antifreezes and Deicing Fluids" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1978), Vol. 3, Seiten 79—95).

Im Stillstand bei Temperaturen über 200°C kommt es aber in solchen Anlagen zu Eindampfprozessen, bei denen die Solarflüssigkeit verdampft und die in ihr enthaltenen Korrosionsschutzinhibitoren auskristallisieren. Hierbei kann es zu Verstopfungen in den Wärmeübertragungsrohren des Vakuumkollektors kommen. Diese führen dann in der Folge zu einer unerwünschten erheblichen Leistungsminderung der Solaranlage. Oft lassen sich diese Verstopfungen nicht mehr durch Spülen z. B. mit Wasser beseitigen und die betroffenen Kollektoren müssen unter hohem Kostenaufwand ausgetauscht werden.

Die in der Praxis eingesetzten Solarflüssigkeiten bestehen vorzugsweise aus inhibiertem 1,2-Propylenglykol. Es wurde festgestellt, daß durch die Zugabe von höhersiedenden Komponenten wie z. B. Glykolether mit Siedepunkten von über 300°C das Auskristallisieren der Inhibitoren in inhibierten Propylenglykol/Wassergemischen nicht verhindert werden können, da Glykolether zum Teil glykoldampfflüchtig sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Rezepturen für die wärmeübertragende Flüssigkeit zu finden, bei denen es auch unter den vorgenannten Stillstandstemperaturen von über 200°C zu keiner Niederschlagsbildung kommt, die zu Verstopfungen der Absorberrohre führt.

Überraschenderweise wurde erfindungsgemäß gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß die Flüssigkeit aus einem Konzentrat gebildet wird, das folgende Bestandteile enthält

- a) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, eines Polyethylenglykols mit einer molaren Masse von 195 bis 400, vorzugsweise 200,
- b) 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 75 Gew.-%, 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol oder einer Mischung beider Stoffe,
- c) 0,5 bis 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 4,0 Gew.-%, Korrosionsinhibitoren,

d) restliche Gew.-% Wasser.

Aus diesem Konzentrat wird die der Solaranlage zuzuführende wärmeübertragende Flüssigkeit in der Weise gebildet, daß es mit 40 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 45 bis 55 Gew.-% Wasser gemischt wird. Als Korrosionsinhibitoren können Borax, Silikat, Dicarbonsäuren, Natriumbenzoat, Benzotriazol, Tolutriazol, Na-Nitrat, Na-Nitrit sowie NaOH und KOH als Neutralisationsmittel verwendet werden. Mit den vorgenannten Wärmeträgermedien bilden sich, auch wenn es zum Stillstand bei Temperaturen von ca. 250°C zu anlagebedingten, unvermeidbaren Eindampfprozessen kommt, keine festen Rückstände.

Das erfindungsgemäße Mittel weist gegenüber den bisher in der Praxis eingesetzten Mitteln außerdem noch den Vorteil auf, daß es sowohl als fertig abgemischte Flüssigkeit wie auch als Konzentrat geliefert werden kann, das dann mit Wasser abgemischt werden muß. In jedem Fall muß die Solarflüssigkeit einen Mindestgehalt an Wasser aufweisen, damit die gewünschten kalorischen Eigenschaften erreicht werden. Allerdings sollten aus Korrosionsschutzgründen Solarflüssigkeiten im allgemeinen nicht mehr als 50% Wasser enthalten.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung lassen sich den nachfolgenden Ausführungsbeispielen entnehmen.

Beispiel 1

Das erfindungsgemäß hergestellte Mittel enthält folgende Komponenten:

- a) 75,0 Gew.-% 1,2-Propylenglykol
- b) 20,0 Gew.-% Polyethylenglykol Molmasse 200
- c) 3,5 Gew.-% Korrosionsinhibitoren
- d) Rest Gew.-% Wasser stammend aus den verwendeten Neutralisationsmitteln wie Natron- oder Kalilauge.

Das so erhaltene Konzentrat wurde mit 50 Gew.-% Wasser abgemischt.

Diese Flüssigkeit wurde zu Prüfzwecken in ein geschlossenes Metallgefäß eingefüllt, in dessen Gefäßdeckel sich zur Vermeidung eines Druckaufbaues eine kleine Entgasungsöffnung befand. Die Flüssigkeit wurde dann aufgeheizt und 168 h lang auf 260°C erhitzt.

Nach 168 h wurde das Gefäß mit der Testflüssigkeit abgekühlt und die Flüssigkeit inspiziert. Durch die hohe Temperatureinwirkung hatte sich lediglich ein schwarz aussehender, höherviskoser Flüssigkeitsrückstand gebildet. Dieser war gut wasser- und glykollöslich und führte zu keinen Verstopfungen im Rohrsystem einer Solaranlage. Der Flüssigkeitsrückstand ließ sich in der ursprünglichen Wärmeträgerflüssigkeit wieder gut auflösen.

Beispiel 2

Das erfindungsgemäß hergestellte Mittel enthielt folgende Komponente:

- a) 75,0 Gew.-% Ethylenglykol
- b) 20,0 Gew.-% Polyethylenglykol Molmasse 200
- c) 3,5 Gew.-% Korrosionsinhibitoren
- d) Rest Gew.-% Wasser stammend aus den verwendeten Neutralisationsmitteln wie Natron- oder Kalilauge.

Versuchsbedingungen und — Ergebnisse wie gemäß
Beispiel 1

Vergleichsbeispiel 1

Im folgenden Beispiel handelte es sich um eine markt-
übliche Wärmeträgerflüssigkeit, die für eine Anwen-
dungs-Mindestkonzentration von 25 Vol.-% vorgese-
hen ist.

- a) 92,0 Gew.-% 1,2-Propylenglykol
- b) 6,0 Gew.-% Korrosionsinhibitoren
- c) Rest Gew.-% Wasser.

Diese Flüssigkeit zeigte nach einer Behandlung unter
den Bedingungen von Beispiel 1 feste kristalline Nieder-
schläge, die zu Verstopfungen der Absorberrohre führ-
ten. Diese Niederschläge ließen sich von der Wärmeträ-
gerflüssigkeit nicht oder nur in geringem Maße wieder
auflösen.

Vergleichsbeispiel 2

Marktübliche Wärmeübertragungsflüssigkeit beste-
hend aus:

- a) 75,0 Gew.-% 1,2-Propylenglykol
- b) 15,0 Gew.-% Polyethylenglykol Molmasse 200
- c) 6,0 Gew.-% Korrosionsinhibitoren
- d) Rest Gew.-% Wasser stammend aus den ver-
wendeten Neutralisationsmittel wie Natron- oder
Kalilauge.

Diese Flüssigkeit zeigte nach einer Behandlung unter
den Bedingungen von Beispiel 1 feste schwarze Nieder-
schläge, die zu Verstopfungen der Absorberrohre führ-
ten. Diese Niederschläge ließen sich von der ursprüngli-
chen Wärmeträgerflüssigkeit größtenteils nicht mehr
auflösen.

Versuchsbeispiel 3

Marktübliche Wärmeübertragungsflüssigkeit beste-
hend aus:

- a) 87,5 Gew.-% 1,2-Propylenglykol
- b) 5,0 Gew.-% Polyethylenglykol Molmasse 400
- c) 6,0 Gew.-% Korrosionsinhibitoren
- d) Rest Gew.-% Wasser stammend aus den ver-
wendeten Neutralisationsmittel wie Natron- oder
Kalilauge.

Diese Flüssigkeit zeigte nach einer Behandlung unter
den Bedingungen von Beispiel 1 feste schwarze Nieder-
schläge, die zu Verstopfungen der Absorberrohre führ-
ten. Diese Niederschläge ließen sich von der ursprüngli-
chen Wärmeträgerflüssigkeit nicht mehr auflösen.

Der Vergleich der Ergebnisse der Beispiele 1 und 2
bei denen erfindungsgemäß zusammengesetzte Mittel
verwendet wurden, mit den Ergebnissen der in den Ver-
gleichsbeispielen 1 bis 3 erzielten Ergebnisse zeigt ein-
deutig die Überlegenheit der erfindungsgemäß herge-
stellten Mittel.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung
von Feststoffen in Solaradsorben aus denen Wär-

me durch eine wäßrige wärmeübertragende Flüs-
sigkeit abgeführt wird, die Glykole und Korro-
sionsinhibitoren enthält, dadurch gekennzeichnet,
daß die Flüssigkeit aus einem Konzentrat gebildet
wird, das folgende Bestandteile enthält:

- a) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis
25 Gew.-%, eines Polyethylenglykols mit einer
molaren Masse von 195 bis 400, vorzugsweise
200,
- b) 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis
75 Gew.-%, 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol
oder einer Mischung beider Stoffe,
- c) 0,5 bis 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis
4,0 Gew.-%, Korrosionsinhibitoren,
- d) restliche Gew.-% Wasser.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Konzentrat vor der Verwendung
mit 40—70 Gew.-%, vorzugsweise mit
45—55 Gew.-% Wasser gemischt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Korrosionsinhibitoren Borax,
Silikat, Dicarbonsäuren, Natriumbenzoat, Benzotri-
azol, Tolutriazol, Na-Nitrat, Na-Nitrit sowie NaOH
und KOH als Neutralisationsmittel verwendet
werden.

4. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach
einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Konzentrat aus folgenden
Bestandteilen besteht:

- a) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis
25 Gew.-%, eines Polyethylenglykols mit einer
molaren Masse von 195 bis 400, vorzugsweise
200,
- b) 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis
75 Gew.-%, 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol
oder einer Mischung beider Stoffe,
- c) 0,5 bis 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis
4,0 Gew.-% Korrosionsinhibitoren,
- d) restliche Gew.-% Wasser.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß dem Konzentrat 40—70 Gew.-%, vorzugswei-
se 45—55 Gew.-% Wasser zugemischt wird.

6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Korrosionsinhibitoren Borax, Sili-
kat, Dicarbonsäuren, Natriumbenzoat, Benzotri-
azol, Tolutriazol, Na-Nitrat, Na-Nitrit sowie NaOH
und KOH als Neutralisationsmittel verwendet wer-
den.